

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 390 983

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 14994

(54) Polyélectrolytes cationiques en poudre, à base d'acrylamide et d'acrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé ou salifié, leur procédé d'obtention et leur utilisation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B 01 D 21/01; C 02 C 3/00; C 08 F 220/56.

(22) Date de dépôt 16 mai 1977, à 16 h 22 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 50 du 15-12-1978.

(71) Déposant : Société anonyme dite : HOECHST FRANCE, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Cabestany, Claude Trouve et Dominique Depernet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

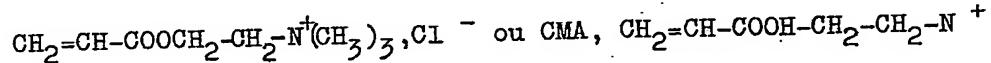
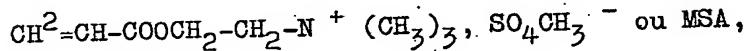
La présente invention concerne des polyélectrolytes cationiques en poudre, à base d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, leur procédé d'obtention et leur utilisation pour le traitement des boues urbaines.

Dans le cadre de la lutte anti-pollution, le traitement des eaux d'égout urbaines dans les stations d'épuration conduit à des boues qu'il convient de déshydrater en vue de leur mise en décharge ou de leur incinération. Cette déhydratation est effectuée essentiellement par filtration ou par centrifugation et nécessite l'addition aux boues de floculants, soit minéraux (sulfate d'alumine, chlorure ferrique), soit organiques (polyélectrolytes). Les floculants minéraux présentent un certain nombre d'inconvénients entre autres : formation souvent incorrecte du floc, faible résistance mécanique du floc rendant ces floculants inutilisables pour la centrifugation, maintien d'une turbidité résiduelle, doses d'emploi importantes, etc.; aussi leur préfère-t-on de plus en plus les floculants organiques, c'est-à-dire les polyélectrolytes, et plus spécialement les polymères synthétiques de haut poids moléculaire, solubles dans l'eau. Ceux-ci peuvent être non ioniques, anioniques ou cationiques. Il est généralement admis que les polyélectrolytes cationiques sont les seuls à pouvoir flocculer une boue provenant d'eaux d'égout urbaines. Parmi les polyélectrolytes cationiques, les copolymères d'acrylamide et de monomères cationiques sont très préconisés et notamment les copolymères d'acrylamide et d'acrylates ou méthacrylates d'amoalkyle quaternisé ou salifié. Effectivement, la littérature des brevets fournit de nombreuses formules de copolymères de ce type, mais les exemples décrits sont très généralement limités à des copolymères d'acrylamide et de méthacrylates d'amoalkyle quaternisé ou salifié ; en effet, on trouve difficilement dans le commerce des acrylates d'amoalkyle ; le seul qui soit proposé est l'acrylate de diéthylaminoéthyle, et les acrylates présentent généralement l'inconvénient d'être beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse que les méthacrylates, d'où des difficultés pour les copolymériser en milieu aqueux.

On a maintenant trouvé que les copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié étaient nettement supérieurs aux copolymères d'acrylamide et de méthacrylates d'aminoalcools quaternisés ou salifiés en ce qui concerne à la fois la viscosité intrinsèque et la cationicité et, de ce fait, les surclassaient comme flocculants pour le traitement des boues urbaines.

Les polyélectrolytes cationiques en poudre, solubles dans l'eau, selon l'invention, sont caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié contenant en proportions molaires de 10 à 50 % de motifs cationiques répartis régulièrement le long des chaînes de copolymères, qu'ils ont une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90 % de la cationicité théorique.

L'acrylate de diméthylaminoéthyle utilisé peut être obtenu par exemple par action du diméthylaminoéthanol sur l'acrylate d'éthyle en présence d'un titanate d'alcoyle (brevet américain N° 2 822 348). La quaternisation est effectuée selon les méthodes connues au moyen de sulfate de diméthyle ou de chlorure de méthyle, ou de tout autre halogénure d'alcoyle. La salification est réalisée par action d'un acide minéral fort, de préférence l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi les monomères cationiques suivants :



Dans la suite du texte, les proportions en % des différents monomères dans les mélanges ou dans les copolymères seront toujours exprimées en moles, un copolymère obtenu à partir de 70 % en moles d'acrylamide (AAM) et 30 % en moles de MSA sera représenté par AAM/MSA - 70/30.

Afin de vérifier qu'il existait des différences dans la régularité de l'alternance des motifs cationiques dans les

chaines selon que l'on copolymérisait avec l'acrylamide, un acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, ou un méthacrylate, on a déterminé les rapports de réactivité r_1 et r_2 pour les couples acrylamide/acrylate de diméthylaminoéthyle 5 et méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le sulfate de diméthyle (AAM/MSM) selon deux méthodes différentes
 M. FINEHAM et S.D. ROSS - J. Polym. Sci. 5, 259 (1950) -
 F.R. MAYO et F.M. LEWIS - J. Am. Chem. Soc. 66, 1944, corri-
 gée par A.I. YEZRILEV, E.L. BROKHINA et Y.E. ROSKIN -
 Vyskmol. Soyed A 11 (8), 1670 (1969).

On a obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Couple AAM/CMA} & r_1 = 0,72 \quad r_2 = 0,66 \\ & r_1 = 0,23 \quad r_2 = 2,15 \end{array}$$

15 On constate donc que pour le couple AAM/CMA, r_1 et r_2 sont inférieurs à 1 et voisins; il s'ensuit que l'on doit obtenir avec ce couple une répartition alternée plus régulière des motifs cationiques le long des chaînes qu'avec le couple AAM/MSM pour lequel r_1 est inférieur à 1 et r_2 supérieur à 1.
 20 A titre de vérification, on a par exemple établi pour deux couples précédents les courbes de composition des copolymères en fonction du taux de conversion et on a calculé les écarts moyens pour les copolymères par rapport à la 25 composition du mélange des monomères. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | % molaire de monomère cationique | AAM/CMA | Ecarts moyens AAM/MSM |
|----|----------------------------------|---------|-----------------------|
| 30 | 10 % | 1,7 % | 8,3 % |
| | 20 % | 2,3 % | 13,9 % |
| | 30 % | 1,8 % | 17,1 % |
| | 50 % | 0,8 % | 17,9 % |

On constate donc bien que dans le cas du couple AAM/CMA, la composition des copolymères s'écarte moins de la composition initiale du mélange de monomères que dans le cas du couple AAM/MSM. Les copolymères obtenus à partir du couple AAM/CMA possèdent donc une répartition plus régulière des motifs cationiques que ceux obtenus à partir du couple AAM/MSM.

A titre d'illustration et en l'exprimant différemment, un copolymère AAM/MSM obtenu à partir d'un mélange de monomères à 10 % de MSM a, par exemple, 36 % de ses chaînes qui contiennent moins de 2 % de motifs cationiques alors que le 5 copolymère correspondant AAM/CMA n'a que 1 % seulement de ses chaînes qui contiennent moins de 2 % de motifs cationiques.

Les copolymères selon l'invention possèdent à la fois une viscosité intrinsèque toujours supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90 % de la cationicité théorique, alors qu'on le verra plus loin, les copolymères correspondants acrylamide/méthacrylates de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié ne possèdent pas en même temps ces deux propriétés.

Pour ce qui est de la viscosité intrinsèque [η], celle-ci 15 est déterminée d'après la méthode habituelle à 30°C en solution molaire de NaCl.

Par ailleurs, on a appelé cationicité théorique des copolymères le nombre de milliéquivalents cationiques théoriquement présents dans le copolymère par gramme de copolymère. 20 Pour un copolymère de x % moles d'acrylamide de poids moléculaire A et de y % moles de monomère cationique de poids moléculaire B, c'est-à-dire pour un copolymère dont le poids moléculaire moyen \bar{M} d'un motif est $\bar{M} = \frac{xA + yB}{100}$, la cationicité 25 théorique est donnée par la formule $\frac{10y}{\bar{M}}$.

La cationicité mesurée des copolymères selon l'invention est déterminée selon une méthode inspirée de celle décrite dans "Mise au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique - J.A. GAUTIER et P. MALANGEAU, 17ème 30 série, page 83 - Masson et Cie, Editeurs, Paris", et qui consiste à doser les motifs cationiques au moyen d'une solution aqueuse 0,004 M d'un agent tensio-actif anionique, le dioctylsulfosuccinate de sodium, en milieu eau-chloroforme tamponné, 35 en présence de jaune de méthyle. La cationicité mesurée est exprimée en milliéquivalents par gramme.

On constate que les copolymères selon l'invention possèdent une cationicité mesurée toujours très voisine de la ca-

tionnicité théorique, alors que les copolymères correspondants avec des méthacrylates au lieu d'acrylates ont des cationicités mesurées voisines des cationicités théoriques seulement pour les copolymères à forte teneur en motifs cationiques.

5 Une cationicité mesurée voisine de la cationicité théorique indique une bonne répartition des motifs cationiques le long des chaînes ; en effet, lorsque les motifs cationiques sont groupés au lieu d'être répartis régulièrement, les chaînes ont tendance à former des pelotes dans lesquelles les motifs cationiques ne sont pas atteints par les réactifs de dosage et ne jouent plus leur rôle correctement.

10 Le tableau ci-dessous donne les valeurs de viscosité intrinsèque η_1 , de cationicité théorique et de cationicité mesurée pour un certain nombre de copolymères à base de MSM,

15 de CMM (méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle), de CMA ou de CHA (acrylate de diméthylaminoéthyle salifié par HCl).

| Monomère cationique | % molaire de monomère cationique | Cationicité théorique | | Cationicité mesurée | | η_7 |
|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| | | Cationicité mesurée | Cationicité théorique | Cationicité mesurée | Cationicité théorique | |
| MSM | 15 | 1,46 | 0,9 | 62 % | 6,05 | |
| " | 30 | 2,23 | 1,7 | 76 % | 3,3 | |
| " | 50 | 2,82 | 2,75 | 97 % | <6 | |
| " | 15 | 1,64 | 0,9 | 55 % | - | |
| CMOM | 20 | 2,03 | 1,3 | 64 % | - | |
| " | 100 | 4,81 | 4,8 | 100 % | 4,0 | |
| " | 12 | 1,4 | 1,5 | 107 % | 7,6 | |
| CMA | 20 | 2,09 | 2,0 | 96 % | 6,5 | |
| " | 100 | 5,1 | 5,1 | 99 % | 9,1 | |
| " | 20 | 2,16 | 2,0 | 93 % | >6 | |
| CHA | 30 | 2,89 | 2,8 | 97 % | >6 | |
| " | 50 | 3,99 | 3,8 | 95 % | >6 | |
| " | 100 | 5,56 | 5,9 | 106 % | >6 | |

Il apparaît nettement que les copolymères selon l'invention ont à la fois une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90 % de la cationicité théorique et qu'il n'en est pas de même des copolymères contenant des méthacrylates, ce qui explique les meilleurs résultats obtenus avec les copolymères selon l'invention dans le traitement des boues urbaines. Ces résultats sont mis en évidence au moyen de deux tests : un test de flocculation et un test de filtration. Le premier de ces tests consiste à floculer la boue par agitation avec une quantité donnée de polyélectrolyte et à déterminer le temps de décantation moitié, c'est-à-dire le temps que met la partie décantée pour atteindre la moitié de la hauteur totale initiale de la boue. En comparant au moyen de ce test, sur des boues de la station d'épuration d'Achères de l'agglomération parisienne amenées à 8 g/l, différents copolymères utilisés à raison de 2 kg/t (2 kg par tonne de boue sèche), on obtient les résultats suivants pour les temps de décantation moitié :

| | | |
|----|-----------------|--------------|
| | AAM/CHA - 70/30 | 22 secondes |
| 20 | AAM/CHE - 70/30 | 58 secondes |
| | AAM/MSM - 70/30 | 8 minutes 30 |
| | AAM/CMA - 80/20 | 45 secondes |
| | AAM/CMM - 80/20 | 4 minutes 30 |

(CHE = acrylate de diéthylaminoéthyle salifié par HCl).

25 On constate une nette supériorité du pouvoir flocculant des produits selon l'invention sur les produits correspondants à base d'acrylate de diéthylaminoéthyle ou de méthacrylates.

Le deuxième test consiste à mesurer le temps de succion capillaire de la boue floculée, lequel peut être relié à la résistance spécifique de la boue à la filtration.

30 L'appareil, de Triton Electronics, comprend la cellule de filtration avec un cylindre métallique creux reposant sur un papier filtre WHATMAN N° 17, et une unité d'enregistrement, qui permet de mesurer le temps de passage de la phase aqueuse 35 (après avoir rempli le cylindre avec la boue floculée) entre deux cercles repérés sur le filtre, de rayons respectifs 32 et 45 mm.

Les résultats comparatifs exprimés en secondes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 4 kg/t de polyélectrolytes selon l'invention ou de polyélectrolytes de comparaison :

| | | |
|----|-----------------|--------------|
| 5 | AAM/CHE - 80/20 | 399 secondes |
| | AAM/CHA - 80/20 | 28 secondes |
| | AAM/CHE - 70/30 | 364 secondes |
| | AAM/MSM - 70/30 | 163 secondes |
| | AAM/MSA - 70/30 | 49 secondes |
| 10 | AAM/CMA - 70/30 | 21 secondes |
| | AAM/CHA - 70/30 | 30 secondes |

On constate également une très nette supériorité des copolymères selon l'invention, à la fois sur les copolymères à base d'acrylate de diéthylaminoéthyle et sur ceux à base 15 de méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

Les polyélectrolytes selon l'invention sont donc particulièrement appropriés à l'utilisation pour la flocculation des boues urbaines. Ils peuvent être utilisés dans la proportion de 1 à 5 kg par tonne de boues sèches suivant la nature 20 des boues.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, l'acrylate de diméthylaminoéthyle est beaucoup plus facilement hydrolysable que les méthacrylates correspondants. En dissolvant simplement ces produits dans l'eau ce qui donne une solution de pH 25 voisin de 11, on constate qu'à 20°C, le méthacrylate s'hydrolyse très peu (6 % en 30 min), alors que dans le même temps, 50 % de l'acrylate sont hydrolysés. A pH 5,5 - 6, l'hydrolyse de l'acrylate est beaucoup plus faible, elle est en 1 heure de 0,8 % à 40°C et 3,8 % à 60°C, mais elle est encore 4 à 5 fois plus rapide que celle du méthacrylate. Il s'agit donc de pouvoir maîtriser la copolymérisation de l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, notamment en vue de l'obtention d'un copolymère en poudre. On peut obtenir relativement facilement des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de 30 diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié en solution dans l'eau en effectuant la copolymérisation à un pH convenable, mais on obtient ainsi, même aux faibles concentrations, des 35 gels qu'il est quasiment impossible de transformer en poudre.

Or, pour l'usage industriel, il est préférable que les polyélectrolytes soient sous forme de poudre, plus facile et moins coûteuse à transporter que les solutions aqueuses. La présente invention comporte donc également un procédé d'obtention avantageux des polyélectrolytes selon l'invention sous forme de poudre.

Selon ce mode d'obtention avantageux des polyélectrolytes sous forme de poudre selon l'invention, on procède à la copolymérisation des monomères en émulsion inversée, eau dans l'huile (c'est-à-dire dans l'eau en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau) et d'un initiateur, à pH compris entre 3 et 6, de préférence entre 4,5 et 6, puis à une déshydratation à température inférieure à 80°C, de façon à éviter l'hydrolyse.

La déshydratation, lorsque le solvant le permet, peut être effectuée par distillation azéotropique de l'eau, au moyen du dit solvant jusqu'à un taux d'humidité qui ne soit pas inférieur à 10 %, puis séchage en lit fluidisé à température inférieure à 75°C.

On peut également, lorsque le solvant ne permet pas de déshydrater azéotropiquement, séparer le copolymère par décantation et le laver avec un solvant comme l'acétone avant de le sécher.

Le solvant organique utilisé est un hydrocarbure aliphatic ou cyclanique tel que l'heptane, les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques ramifiés de C₁₀ à C₁₂ ou le cyclohexane. On préfère l'heptane et le cyclohexane qui permettent de déshydrater azéotropiquement le copolymère. La concentration des monomères dans la phase aqueuse peut varier de 40 à 70 % et, ainsi qu'il a été indiqué plus haut, le mélange de monomères peut contenir de 10 à 50 % de monomère cationique exprimé en moles.

Comme initiateur, on peut utiliser n'importe quel système classique d'initiation, par exemple les photo-initiateurs en présence de lumière, les composés azoïques, les peroxydes, hydroperoxydes organiques (peroxyde de benzoyle, hydroperoxyde de cumène) et les persulfates alcalins, seuls ou assités, avec, comme activateurs, les amines tertiaires (diméthylparatoluidine,

triéthanolamine), les sels organiques et les complexes des métaux de transition (octoate de cobalt (II), acétylacétonate de fer (III)), les sulfites, thiosulfates et métabisulfites alcalins, etc.

5 Les émulsifiants utilisés sont naturellement ceux de bas HLB (degré d'équilibre hydrophile, lipophile - Hydrophilic lipophilic balance), de préférence les esters gras de sorbitanne, par exemple le monooléate de sorbitanne.

10 Les exemples suivants sont donnés à titre explicatif et nullement limitatif de l'invention.

EXEMPLE 1 - Copolymère AAM/CMA - 80/20

On charge dans un réacteur une solution de 4,29 kg de monooléate de sorbitanne dans 409 kg de cyclohexane puis, après purge de l'air, on coule sous azote, en agitant, une 15 solution aqueuse de 127,4 kg d'acrylamide et 86,8 kg de CMA (acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle), à 20°C, amenée à pH 5 avec de l'ammoniaque 20 %, de façon à former une émulsion. Après purge de l'air par passage d'azote, on chauffe à 30°C et introduit un mélange d'initiateurs constitué de 91,8 g d'hydroperoxyde de cumène 70 % 20 dans 2 l de cyclohexane et 406,5 g d'acétylacétonate de fer dans 6 l d'acétone ; on chauffe lentement jusqu'à initiation de la polymérisation puis on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à ébullition à reflux. Vers 45°C on introduit une solution de 6,43 kg de monooléate de sorbitanne dans 5 kg de cyclo- 25 hexane. On maintient 1 heure à la température d'ébullition puis on entraîne l'eau par distillation azotropique. Lorsque la teneur en eau du solide est voisine de 10 %, on refroidit, essore, termine le séchage en lit fluidisé à 75°C, tamise et 30 broie ; on obtient ainsi un produit de granulométrie inférieure à 1 mm, à 96 % d'extrait sec. La solution à 1 % dans l'eau a une viscosité de 3000 cp, mesurée à 20°C au viscomètre de BROOKFIELD RVT.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ à 30°C dans une solution molaire de NaCl est de 7,2 et la cationicité mesurée est 35 de 2,0, soit 96 % de la cationicité théorique.

EXEMPLE 2 - Copolymère AAM/CMA - 88/12

On charge dans un réacteur une solution de 3,61 kg de monoooléate de sorbitanne dans 467 kg de cyclohexane; après avoir purgé l'air et mis sous azote, on coule une solution amenée à pH 4,4 de 131,3 kg d'acrylamide et 48,76 kg de CMA dans 220 kg d'eau déminéralisée. On porte à 30°C puis introduit un mélange de 77,1 kg d'hydroperoxyde de cumène à 70 % dans 2 l de cyclohexane et 341,6 g d'acétylacétionate de Fe III dans 6 l d'acétone. On chauffe lentement et on arrête le chauffage dès que la polymérisation est initiée puis on laisse monter la température. A 60°C on introduit 5,42 kg de monoooléate de sorbitanne dans 5 kg de cyclohexane. Après ébullition à reflux, on maintient pendant 1 heure à 70°C - 72°C puis on déshydrate par distillation azéotropique en ajoutant du cyclohexane de façon à maintenir un volume suffisant dans le réacteur. On arrête la distillation lorsqu'on a éliminé environ 188 kg d'eau, c'est-à-dire lorsque le copolymère contient encore environ 15 % d'eau.

On refroidit, essore, sèche en lit fluidisé à 75°C, tamise et broie. Le produit obtenu a une granulométrie inférieure à 1 mm ; son extrait sec est de 97 %. La viscosité de la solution à 1 % dans l'eau distillée est de 2000 cp à 20°C.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ à 30°C dans une solution de NaCl molaire est de 7,6 et la cationicité mesurée est de 1,5, soit 107 % de la théorie.

EXEMPLE 3 - Copolymères AAM/CMA - 70/30 et 50/50

En utilisant le même mode opératoire qu'à l'Exemple 1 on prépare des copolymères contenant respectivement 30 et 50 % de CMA en proportions molaires.

Les produits obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

Copolymère AAM/CMA - 70/30

Viscosité de la solution à 1 % à 20°C : 2900 cp

Copolymère AAM/CMA - 50/50

Viscosité de la solution à 1 % à 20°C : 3300 cp
(viscosités intrinsèques $[\eta] > 6$)

EXEMPLE 4 - Copolymères AAM/CHA

On effectue selon le mode opératoire de l'Exemple 1 des copolymérisations avec des mélanges acrylamides/acrylate de diméthylaminoéthyle salifié par HCl (CHA); on obtient selon 5 les proportions molaires de CHA les produits suivants :

| Copolymères AAM/CHA | Viscosité à 20°C de la solution aqueuse à 1% | Cationicité % de la catio- nicité mesurée théo- rique | $[\eta]$ |
|------------------------|--|--|--------------|
| 10 80/20 | 3750 cp | 2,1 | 97,2 %) |
| 70/30 | 3750 cp | 2,75 | 94,8 %) > 6 |
| 50/50 | 3650 cp | 3,8 | 95 %) |

EXEMPLE 5 - Copolymères AAM/CMA et AAM/CMM - 80/20

A une solution de 22 g de monooléate de sorbitanne 15 dans 820 g de cyclohexane on ajoute sous azote et en agitant une solution de 255 g d'acrylamide et 174 g de CMA. Après passage d'azote pendant 30 minutes on introduit à 30°C, 184 mg d'hydroperoxyde de cumène à 70 % et 313 mg d'acétylacétone 20 de fer III dissous dans 5 ml d'acétone. Après quelques minutes de fer III dissous dans 5 ml d'acétone. Après quelques minutes la température monte jusqu'à 70°C. On maintient 1 heure à cette 25 température puis on élimine l'eau par distillation azéotropique. Lorsqu'on a recueilli 480 g d'eau on sépare par filtration et sèche pendant 30 minutes par air pulsé à 80°C, puis on broie et tamise le produit obtenu. La viscosité de la solution de ce produit à 1 % est de 3750 cp à 20°C ; $[\eta] > 6$.

La cationicité mesurée est de 2 mEq/g, soit 96 % de la cationicité théorique.

Le temps de sédimentation moitié pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 2 kg/t du produit est de 45 secondes.

On effectue un essai dans les mêmes conditions avec les mêmes proportions molaires de monomères, en remplaçant le CMA par du CMM, soit 248 g d'acrylamide et 181 g de CMM.

La viscosité à 20°C de la solution à 1 % dans l'eau 35 du produit obtenu est de 650 cp, la cationicité mesurée de 1,3 mEq/g, soit 64 % de la cationicité théorique. Le temps de décantation moitié pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 2 kg/t du produit est de 4 minutes 30.

En remplaçant l'acrylate par le méthacrylate on obtient donc une viscosité et une cationicité plus faibles et un temps de décantation moitié beaucoup plus long.

EXEMPLE 6

5 A une solution de 21,5 g de monoooléate de sorbitanne dans 1060 g d'un mélange d'hydrocarbures ramifiés de C₁₀ à C₁₂ placée sous azote, on ajoute, sous agitation, une solution de 313 g d'acrylamide et 116 g de CMA dans 524 g d'eau (mélange de monomères contenant 12 % molaire de monomère cationique).

10 On chauffe à 30°C et introduit 184 mg d'hydroperoxyde de cumène à 70% et 813 mg d'acétylacétone de fer III dissous dans 5 ml d'acétone. On arrête le chauffage dès que la polymérisation est initiée et on laisse monter la température jusqu'à 70°C ; on maintient ensuite une heure à cette température.

15 Après refroidissement on laisse le copolymère se déposer, on élimine le solvant organique, puis on lave 2 fois les granules de copolymère en agitant avec 1 l d'acétone, on filtre, sèche 1 heure à 80°C, broie et tamise.

La cationicité mesurée du produit obtenu est de 20 1,6 mEq/g, soit 114 % de la cationicité théorique.

On effectue une copolymérisation dans les mêmes conditions, mais avec 252 g d'acrylamide et 177 g de MSM (soit 15 % de monomère cationique). Le produit obtenu a une cationicité mesurée de 0,9 mEq/g (62 % de la cationicité théorique).

25 Enfin, une copolymérisation toujours dans les mêmes conditions, de 283 g d'acrylamide et 146 g de CMM (soit 15 % de monomère cationique) fournit un produit ayant une cationicité mesurée de 0,9 mEq/g (55 % de la théorie).

Donc, les copolymères à 15 % de méthacrylates ont 30 des cationicités nettement inférieures à celles du copolymère selon l'invention à 12 % seulement de monomère cationique.

Il va de soi que l'invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif, nullement limitatif, et que toute modification utile au niveau des équivalences pourra y être apportée sans sortir de son cadre tel que défini par les revendications ci-après.

REVENDICATIONS

1. Polyélectrolytes cationiques en poudre solubles dans l'eau, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié contenant en proportions molaires 10 à 50 % de motifs cationiques répartis régulièrement le long des chaînes de copolymères, qu'ils ont une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90 % de la cationicité théorique.
- 10 2. Polyélectrolytes cationiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait que l'acrylate de diméthylaminoéthyle est quaternisé par du sulfate de diméthyle ou du chlorure de méthyle.
- 15 3. Polyélectrolytes cationiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait que l'acrylate de diméthylaminoéthyle est salifié par l'acide chlorhydrique.
- 20 4. Procédé de fabrication des polyélectrolytes cationiques en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on copolymérise l'acrylamide avec l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié en phase inversée, eau dans l'huile, à pH compris entre 3 et 6 et en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau et d'un initiateur, et que l'on déshydrate à température inférieure à 80°C.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation a lieu à pH compris entre 4,5 et 6.
- 30 6. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé par le fait que la phase huile est constituée par un hydrocarbure aliphatique ou cyclanique.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la phase huile est constituée par de l'heptane ou du cyclohexane.
- 35 8. Procédé selon les revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait que la déshydratation est effectuée par distillation azéotropique de l'eau jusqu'à une teneur en eau du copolymère qui ne soit pas inférieure à 10 % et que le séchage est terminé en lit fluidisé à température inférieure à 75°C.

9. Application des polyélectrolytes cationiques en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que lesdits polyélectrolytes sont utilisés pour la flocculation des boues urbaines.

5 10. Application des polyélectrolytes cationiques selon la revendication 9, caractérisée par le fait que lesdits polyélectrolytes sont utilisés à la dose de 1 à 5 kg par tonne de boues sèches.